

50

Int. Cl. 2:

C 08 G 18/80

C 08 G 18/10

19

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

Behördenzeichen

DE 27 08 611 A 1

11

Offenlegungsschrift 27 08 611

21

Aktenzeichen:

P 27 08 611.9

22

Anmeldetag:

28. 2. 77

23

Offenlegungstag:

11. 5. 78

31

Unionspriorität:

32 33 31

9. 11. 76 Italien 29179-76

54

Bezeichnung:

**Verfahren zur Herstellung von carboxylgruppenhaltigen
Polyurethan-Präpolymeren mit verkappten Isocyanatgruppen**

71

Anmelder:

Hoechst Sara S.p.A., Romano d'Ezzelino, Vicenza (Italien)

74

Vertreter:

**Weickmann, H., Dipl.-Ing.; Fincke, K., Dipl.-Phys. Dr.;
Weickmann, F.A., Dipl.-Ing.; Huber, B., Dipl.-Chem.; Pat.-Anwälte,
8000 München**

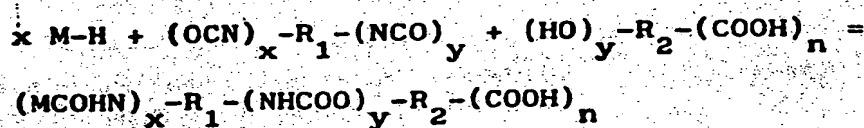
72

Erfinder:

Nichtnennung beantragt

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zum Herstellen von carboxylgruppenhaltigen Polyurethan-Präpolymeren mit verkappten Isocyanatgruppen, die bei erhöhter Temperatur mit Hydroxy- oder Epoxy-Verbindungen zu Polyurethanen umgesetzt werden können, dadurch gekennzeichnet, dass man ein mindestens difunktionelles Isocyanat mit einer Hydroxycarbonsäure und einer weiteren aktiven Wasserstoff enthaltenden und zur Umsetzung mit einer Isocyanatgruppe befähigten Verbindung umsetzt nach dem Schema:



wobei

M-H eine aktiven Wasserstoff enthaltende, zur Reaktion mit einem Isocyanat befähigte Verbindung ist,

R_1 und R_2 gleiche oder verschiedene aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Reste sind und

x , y und n gleiche oder verschiedene ganze Zahlen sind.

2. Verwendung der nach Anspruch 1 hergestellten carboxylgruppenhaltigen Polyurethan-Präpolymere mit verkappten Isocyanatgruppen für die Herstellung von wasserverdünnbaren oder wasserdispergierbaren Lacken, nach deren vorheriger Verdünnung mit Glykoläthern und Alkoholen und Neutralisation mit Ammoniak, Aminen, Amino-Alkoholen oder anderen stickstoffhaltigen Basen, in Kombination mit wasserverdünnbaren oder wasserdispergierbaren hydroxyl- oder epoxygruppenhaltigen Polykondensaten oder Polymeren.

3. Verwendung der nach Anspruch 1 hergestellten carboxylgruppenhaltigen Polyurethan-Präpolymeren mit verkappten Isocyanatgruppen für die Herstellung von lösungsmittelhaltigen Lacken nach vorheriger Verdünnung mit organischen Lösungsmitteln, in der Kombination mit, in Lösungsmitteln verdünnbaren hydroxyl- oder epoxidgruppenhaltigen Polykondensaten oder Polymeren.

809819/053

ENTWURF 3. 11. 1966

Patentanwärter
Dipl. Ing. H. Weickmann, Dipl. Phys. Dr. C. Fincke
Dipl. Ing. F. A. Weickmann, Dipl. Chem. B. Huter
8 München 60, Lindendamm 22

HOECHST SARA SPA

3

2708611

Romano d'Ezzelino, 14.10.1976
Via Matteo Bianchin
(Vicenza)

PATENTANMELDUNG

Verfahren zur Herstellung von carboxylgruppenhaltigen Polyurethan-Präpolymeren mit verkappten Isocyanatgruppen.

Erfinder: SILVESTRO FARRONATO - HOECHST SARA SPA

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zum Herstellen von carboxylgruppenhaltigen Polyurethan-Präpolymeren mit verkappten Isocyanatgruppen, die bei erhöhter Temperatur mit Hydroxy- oder Epoxyverbindungen zu Polyurethanen umgesetzt werden können.

In der deutschen Patentschrift 895 527 ist ein Verfahren zur Herstellung von Urethan- und gegebenenfalls Carbonsäureestergruppen enthaltenden Bindemitteln beschrieben, die ausser mit Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Wasserstoffatomen verkappte Isocyanatgruppen enthalten. Zum Verkappen der Isocyanatgruppen werden Alkohole, insbesondere verzweigte Alkohole, Phenole, Malonester und Acetessigester verwendet. Die Produkte sind insbesondere als Lackbindemittel geeignet, und werden, soweit sie als solche verwendet werden, ausschliesslich aus Lösungen aufgetragen. Beim Erhitzen daraus hergestellter Lackfilme wird das Isocyanatverkappungsmittel, also z.B. der Alkohol, das Phenol usw., unter Rückbildung freier Isocyanatgruppen abgespalten, und die so freigesetzten Isocyanatgruppen reagieren alsdann mit den reaktionsfähigen Wasserstoffatomen, wobei Vernetzung und damit Aushärtung der Lackfilme eintritt.

809819/053

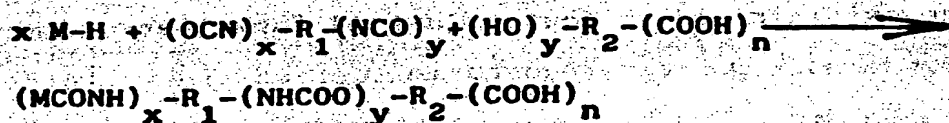
-/2

In der deutschen Offenlegungsschrift 2 047 718 sind Urethan- und gegebenenfalls Carbonsäureestergruppen enthaltende Lackbindemittel beschrieben, die ausser mit Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Wasserstoffatomen mit ϵ -Caprolactam verkappte Isocyanatgruppen enthalten und die durch Erhitzen auf Temperaturen oberhalb etwa 140°C, vorzugsweise 170°C bis 210°C vernetzen.

Die beschriebenen Lackbindemittel beziehen sich jedoch nur auf Systeme, die als Pulverlacke Verwendung finden.

Demgegenüber sind die nach dem erfindungsgemässen Verfahren erhältlichen carboxylgruppenhaltigen Polyurethan-Präpolymere auch und insbesondere zur Verwendung in wasserlöslichen, waserdispersiblen bzw. in organischen Lösungsmitteln löslichen, wärmevernetzenden Lacken geeignet.

Das erfindungsgemässe Verfahren zum Herstellen von carboxylgruppenhaltigen Polyurethan-Präpolymeren mit verkappten Isocyanatgruppen, die bei erhöhter Temperatur mit Hydroxy- oder Epoxyverbindungen zu Polyurethanen umgesetzt werden können, ist dadurch gekennzeichnet, dass man ein mindestens difunktionelles Isocyanat mit einer Hydroxycarbonsäure und einer weiteren aktiven Wasserstoff enthaltenden und zur Umsetzung mit einer Isocyanatgruppe befähigten Verbindung umgesetzt nach dem Schema:



wobei

M-H eine aktiven Wasserstoff enthaltende, zur Reaktion mit einem Isocyanat befähigte Verbindung ist,

R_1 und R_2 gleiche oder verschiedene aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Reste sind und

x, y und n gleiche oder verschiedene ganze Zahlen sind.

Die Herstellung von carboxylgruppenhaltigen Polyurethan-Präpolymeren mit verkappten Isocyanatgruppen bietet die Möglichkeit, feste und flüssige Polymere zu erhalten, deren Carboxylgruppen mit Epoxygruppen reagieren können und deren Isocyanatgruppen nach der Abspaltung des Verkappungsmittels mit den Hydroxylgruppen, die nach der Reaktion der Carboxyle mit Epoxygruppen frei werden, oder mit anderen hydroxylhaltigen Verbindungen reagieren können.

Eine andere besondere Eigenschaft dieser Präpolymere ist, dass die Carboxylgruppen mit aminhaltigen Basen neutralisiert werden können, so dass man wasserlösliche oder wasserdispergierbare Produkte erhält, die mit anderen hydroxylhaltigen, wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Produkten nach der Verdunstung der Amine und nach Abspalt des Verkappungsmittels reagieren können.

Mit den nach dem erfindungsgemässen Verfahren herstellbaren Präpolymeren kann man unter Verwertung der Reaktivität der Carboxyl- und der Isocyanatgruppen, wärmevernetzende Lacke in Wasserlösung oder Wasserdispersion, in Lösung mit organischen Verdünnungsmitteln und in festem Zustand formulieren. Im wasserlöslichen oder wasserverdünnbaren Zustand und in festem Zustand setzen diese Produkte das Problem der Umweltverschmutzung deutlich herab.

Für die Herstellung von carboxylgruppenhaltigen Polyurethan-Präpolymeren mit verkappten Isocyanatgruppen kann man Di- und Polyisocyanate verwenden, wie z.B.: Toluylendiisocyanat (TDI); Xylylendiisocyanat (XDI); Diphenylmethyl-4,4'-Diisocyanat; Trysphenylmethyl-4,4',4''-Triisocyanat; Polyphenyl-Polymethylisocyanat; Isophorondiisocyanat (IPDI); Hexamethylenendiisocyanat (HMDI); 2,2,4 (2,4,4)-Trismethylenendiisocyanat (TMDI); Methylcyclohexyldiisocyanat; Dicyclohexylmethyldiisocyanat; Bis-(3-methyl-4-isocyanat-cyclohexyl)-methan; 2,2-bis-(4-isocyanat-cyclohexyl)-propan; Hexamethylenendiisocyanat-Biuret; sowie andere Verbindungen mit mindestens 2 NCO-Gruppen pro Molekül.

Als Carboxylgruppen-Baustein verwendet man Hydroxysäuren oder andere Verbindungen; die mindestens eine -OH und eine -COOH-Gruppe pro Molekül enthalten, wie z.B. Glykolsäure; Salizylsäure; Weinsäure; p-Hydroxybenzoesäure; Dimethylolpropionsäure; Äpfelsäure; Rizinsäure; Phenylglykolsäure, 4,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)-Pentansäure und andere.

Um die carboxylgruppenhaltigen Präpolymere zu verkappen, verwendet man ein aktives Wasserstoffatom enthaltende Verbindungen wie Phenol; 2,4-Diisobutylphenol; Kresol; Isooctylphenol; p-tert-Butylphenol; Phenylphenol oder Verbindungen mit einer -NOH-Gruppe wie Methyläthylketoxim; Azetonoxim, Pyruvaldehyd-1-O; oder cyclische Verbindungen mit einer -CO-NH-Gruppe wie Pyrrolidon, Piperidon-2, ε-Caprolactam usw.

Die nachfolgenden Beispiele sollen zur weiteren Erläuterung der Erfindung dienen, ohne sie in irgendeiner Weise zu beschränken.

Beispiel 1

In einen 1,5 Liter Dreihals-Glaskolben mit Rührer, Thermometer und Rückflusskühler werden

540 Teile Isophorondiisocyanat (IPDI) und
183 Teile Weinsäure

eingewogen: Der Ansatz wird auf 70°C geheizt. Dann werden
277 Teile ϵ -Caprolactam
portionsweise zugegeben und die Temperatur stufenweise bis
140°C erhöht.

Auf diese Weise erhält man ein carboxylgruppenhaltiges Poly-
urethan-Präpolymer mit verkappten Isocyanatgruppen mit <0,5%
freiem -NCO, 10,2% verkapptem -NCO, einer Säurezahl von ca.
135 und dem Erweichungspunkt von ca. 87°C.

Dieses Präpolymer, verdünnt mit kleinen Mengen von Glykolethern
oder Mischungen aus Glykolethern und Alkoholen und mit Ammoniak,
Aminen, Amino-Alkoholen oder mit anderen stickstoffhaltigen
Basen neutralisiert bis zum pH-Wert von 7,5-8,5 ist in jedem
Verhältnis mit Wasser verdünnbar.

Die mit diesem Präpolymer kombinierbaren Produkte werden übli-
cherweise als Vernetzungspartner für Lackbindemittelsysteme
verwendet. Es können gesättigte Polyester-, Acryl-, bzw. Epoxy-
harze o.ä. mit einer Hydroxylzahl von 35 bis 200 und einer
Säurezahl von 3 bis 150 sein.

Wenn die Säurezahl über 30 liegt, sind diese Polykondensate
und Polymere nach Neutralisation mit geeigneten Basen voll-
kommen wasserlöslich oder wasserdispergierbar. Diese Verbin-
dungen sind mit dem im vorstehenden Beispiel 1 beschriebenen

carboxylgruppenhaltigen Polyuretan-Präpolymer zur Herstellung wasserlöslicher oder wasserdispergierbarer Lacke besonders geeignet.

Wenn die Säurezahl niedriger als 30 ist, erhält man normalerweise Polykondensate und Polymere, die in Kombination mit den im vorstehenden Beispiel 1 beschriebenen carboxylgruppenhaltigen Polyurethan -Präpolymeren zur Herstellung von Lösungsmittelhaltigen oder pulverförmigen Lacken geeignet sind. Im letzteren Falle muss der Erweichungspunkt des Polymers oder Polykondensates über 75°C liegen um das Blockieren der Pulverlacke zu vermeiden.

Die gesättigten Polyesterharze werden üblicherweise durch Veresterung bzw. Umesterung, eventuell in Anwesenheit von Katalysatoren, produziert.

Die Acrylharze werden durch Polymerisation in Lösungsmitteln oder in wässriger Dispersion produziert.

Nachstehend einige Herstellbeispiele von Polykondensaten und Polymeren

a) Man stellt aus

73 Teilen Dimethylterephthalat,

15 Teilen Äthylenglykol und

12 Teilen Glycerin ein wasserlösliches Polyesterharz her

und erhält ein Produkt mit einer Hydroxylzahl von 55-60

und einer Säurezahl von 50-55, welches unter Mitverwendung

von Äthylglykolacetat und nach Neutralisation mit ausge-

wählten Basen vollkommen wasserlöslich ist. Dieses Produkt

kann als Vernetzungspartner für wasserlösliche oder wasser-

dispergierbare Lackbindemittelsysteme in Kombination mit dem in Beispiel 1 beschriebenen carboxylgruppenhaltigen Polyurethan-Präpolimer in folgenden Zusammensetzungen verwendet werden:

System A: 73 Teile Polyesterharz- 27 Teile Präpolymer (Fest auf Fest)

System B: 51 Teile Polyesterharz - 39 Teile Präpolymer - 10 Teile Epoxyharz (mit Epoxyäquivalent 190).

- b) Ein anderes Polyesterharz in Pulverform oder in Lösungsmitteln angelöst kann aus 41 Teilen Neopentylglykol und 59 Teilen Terephthalsäure hergestellt werden. Dabei erhält man ein Produkt mit Hydroxylzahl von 45-50 und Säurezahl 10.

Dieses Produkt wird in Äthylglykolacetat und Xylol angelöst und in Kombination mit dem in Beispiel 1 beschriebenen carboxylgruppenhaltigen Polyurethan-Präpolymer in folgenden Zusammensetzungen verwendet:

System C: 75 Teile Polyesterharz - 25 Teile Präpolymer (Fest auf Fest)

System D: 55 Teile Polyesterharz - 35 Teile Präpolymer - 10 Teile Epoxyharz (mit Epoxyäquivalent 190).

Dieselben Lackbindemittelsysteme können selbstverständlich auch als Trockensubstanz zur Herstellung von Pulverlacken verwendet werden.

c) Man stellt aus

- 10 - 12 Teilen Methacrylsäure,
- 16 - 20 Teilen Glycidylversäure,
- 20 - 25 Teilen Styrol und
- 45 - 55 Teilen Butylacrylat

in einer 70%igen Anlösung in Aethylglykolacetat, ein wasserlösliches Acrylharz her. Man erhält ein Produkt mit Hydroxylzahl 50 - 65 und Säurezahl 45 - 55, das nach Neutralisation mit geeigneten Basen vollkommen wasserlöslich ist. Dieses Produkt kann als Vernetzungspartner für wasserlösliche oder wasserdispergierbare Lackbindemittelsysteme in Kombination mit dem in Beispiel 1 beschriebenen carboxylgruppenhaltigen Polyurethan-Präpolymer in folgenden Zusammensetzungen verwendet werden:

System E: 70 Teile Acrylharz - 30 Teile Präpolymer (Fest auf Fest)

System F: 50 Teile Acrylharz - 40 Teile Präpolymer - 10 Teile Epoxyharz (mit Epoxyäquivalent 190).

d) Ähnlich stellt man aus

- 8 - 10 Teilen Butylacrylat,
- 20 - 25 Teilen Styrol,
- 20 - 25 Teilen Aethylacrylat,
- 20 - 25 Teilen Methylmethacrylat,
- 15 - 20 Teilen Hydroxypropylmethacrylat und
- 2 - 5 Methacrylsäure

ein in organischen Lösungsmitteln angelöstes Acrylharz her. Man erhält ein Produkt mit Hydroxylzahl 50 - 70 und Säurezahl 10 - 15. Dieses Produkt kann als Vernetzungspartner

809819/0533

für lösungsmittelhaltige Lackbindemittelsysteme in Kombination mit dem in Beispiel 1 beschriebenen carboxylgruppenhaltigen Polyurethan-Präpolymer in folgenden Zusammensetzungen verwendet werden:

System G: 66 Teile Acrylharz - 34 Teile Präpolymer (Fest auf Fest)

System H: 45 Teile Acrylharz - 45 Teile Präpolymer -
10 Teile Epoxyharz (mit Epoxyäquivalent 190).

Dieselben Lackbindemittelsysteme können in einigen Fällen auch als Trockensubstanz zur Herstellung von Pulverlacken verwendet werden.

Vor Verwendung in flüssigen Lackbindemittelsystemen muss das carboxylhaltige Polyurethan-Präpolymer in Äthylglykolacetat angelöst werden.

In Kombination mit hydroxylgruppenhaltigen, wasserverdünnbaren oder wasserdispergierbaren Polymeren oder Polykondensaten erhält man Bindemittelsysteme für Wasserlösliche Lacke, die beim Einbrennen (30 Min.) bei 180°C harte, glänzende, flexible Filme ergeben.

Ähnlich kann man das Präpolymer mit organischen Lösungsmitteln verdünnen, mit lösungsmittelverdünnbaren, hydroxylgruppenhaltigen oder epoxydgruppenhaltigen Polymeren und Polykondensaten kombinieren und erhält Bindemittelsysteme für konventionelle Lacke, die sich beim Einbrennen (30 Min.) bei 180°C vernetzen.

Beispiel 2

In einem 1,5-Liter Glaskolben werden 579 Teile Isophorondiisocyanat und 195 Teile Weinsäure eingewogen. Der Ansatz wird auf 70°C geheizt. Dann wird durch einen Fülltrichter portionsweise 226 Teile Methyläthylketoxim zugegeben und die Temperatur auf 120°C gesteigert.

Auf diese Weise erhält man ein carboxylgruppenhaltiges Polyurethan-Präpolymer mit verkappten Isocyanatgruppen, mit < 0,5% freiem -NCO, 10,9% verkapptem -NCO, Säurezahl ca. 140 und Erweichungspunkt ca. 75°C.

Mit diesem Präpolymer, verdünnt und neutralisiert wie in Beispiel 1 beschrieben, kann man wasserverdünnbare, wärmehärtende Lacke zum Einbrennen (30 Min.) bei 150°C erhalten.

Ähnlich kann man das Präpolymer mit organischen Lösungsmitteln verdünnen und lösungsmittelverdünnbare, bei 150°C härtbare Lacke erhalten.

In festem Zustand kann das Präpolymer in Kombination mit festen hydroxylgruppenhaltigen oder epoxydgruppenhaltigen Polymeren oder Polykondensaten für die Herstellung von Pulverlacken verwendet werden, die beim Einbrennen (30 Min.) bei 150°C harte, glänzende, flexible Filme mit besonderem Runzeleffekt ergeben.

Beispiel 3

Nach dem in Beispiel 1 angegebenen Verfahren lässt sich aus

809810/053

589 Teilen Polymethylpolyphenylisocyanat mit einem NCO-Anteil von 30-32%,

97 Teilen Dimethylolpropionsäure und 317 Teilen ϵ -Caprolacta ein carboxylgruppenhaltiges Polyurethan-Präpolymer mit verkappten Isocyanatgruppen herstellen.

Dieses Präpolymer enthält weniger als 0,5% freies -NCO, 11,8% verkapptes -NCO und hat eine Säurezahl von ca. 40.

In Analogie zu den Angaben in Beispiel 1 kann man dieses Präpolymer für die Herstellung von wasserlöslichen oder lösungsmittelhaltigen, bei 30 Min./180°C härtbaren Lacken verwenden.

Beispiel 4

Nach dem in Beispiel angegebenen Verfahren lässt sich aus 640 Teilen Polymethylpolyphenylisocyanat mit einem -NCO-Anteil von 30-32%,

101 Teilen Dimethylolpropionsäure und
259 Teilen wasserfreiem Pyrrolidon

ein carboxylgruppenhaltiges Polyurethan-Präpolymer mit verkappten Isocyanatgruppen herstellen.

Dieses Präpolymer hat einen Anteil von weniger als 0,5% an freiem -NCO, von 12,7% an verkapptem -NCO und eine Säurezahl von ca. 42.

Gemäss den Angaben in Beispiel 2 kann dieses Präpolymer für die Herstellung von wasserlöslichen, lösungsmittelhaltigen und festen Lacken verwendet werden, die beim Einbrennen (20 Min.) bei 220°C härtbar sind.

Beispiel 5

Nach dem in Beispiel 1 beschriebenen Verfahren lässt sich aus 605 Teilen Polymethylpolyphenylisocyanat mit einem NCO-Anteil von 30-32%,

109 Teilen wasserfreier Glykolsäure und

286 Teilen Piperidon-2

ein carboxylgruppenhaltiges Polyurethan-Präpolymer mit verkappten Isocyanatgruppen herstellen.

Dieses Präpolymer hat einen Anteil von weniger als 0,4% an freiem -NCO, von 12% an verkapptem - NCO und eine Säurezahl von ca. 80.

Aehnlich wie in Beispiel 2 beschrieben kann dieses Präpolymer für die Herstellung von wasserlöslichen, Lösungsmittelhaltigen und festen Lacken verwendet werden, die durch Einbrennen härtbar sind.

Beispiel 6

In einen 1,5-Liter Dreihals-Glaskolben mit Rührer, Thermometer und Rückflusskühler werden

650 Teile Glyzerin und

350 Teile Bernsteinsäureanhydrid

eingewogen. Der Ansatz wird vorsichtig auf 130-140°C geheizt und die Temperatur gehalten bis sich eine Säurezahl von ca. 390 und eine Hydroxylzahl von ca. 780 eingestellt haben.

Nach dem in Beispiel 1 beschriebenen Verfahren lässt sich aus

199 Teilen des Produktes der oben erwähnten Reaktion,
486 Teilen Toluylendiisocyanat und
315 Teilen Cyclohexanonoxim
ein carboxylgruppenhaltiges Polyurethan-Präpolymer mit ver-
kappten Isocyanatgruppen herstellen.

Dieses Präpolymer hat einen Anteil von weniger als 0,5% an
freiem -NCO, von 11,7% an verkapptem -NCO, eine Säurezahl
von ca. 78 und einen Erweichungspunkt von ca. 45°C.

Es kann wie in den Beispielen 1 und 2 angeführt verwendet
werden.